

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-149189

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

(21)Application number : 2002-240360

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 21.08.2002

(72)Inventor : IZU NORIYA
SHIN USOKU
MURAYAMA NORIMITSU

(30)Priority

Priority number : 2001257118 Priority date : 28.08.2001 Priority country : JP

(54) RESISTANCE TYPE OXYGEN SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxygen sensor which is a resistance type oxygen sensor formed of a porous body, having the short response time of an output signal at the change of oxygen concentration and the excellent strength of the porous body constituting an oxygen concentration detecting part.

SOLUTION: In this resistance type oxygen sensor formed of the porous body composed of oxide semiconductor particles, the average particle diameter of the oxide semiconductor particles is 200 nm or less, and a cerium oxide with a large diffusion coefficient of oxygen holes, or a double oxide comprising the cerium oxide, is used as the oxide semiconductor. The oxygen sensor is simple in structure and has excellent responsiveness and strength of the porous body constituting the oxygen concentration detecting part.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-149189

(P2003-149189A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース(参考)

G 0 1 N 27/12

G 0 1 N 27/12

C 2 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-240360 (P2002-240360)

(22) 出願日 平成14年8月21日 (2002.8.21)

(31) 優先権主張番号 特願2001-257118 (P2001-257118)

(32) 優先日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 伊豆 典哉

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ

洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総

合研究所中部センター内

(72) 発明者 申 ウソク

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ

洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総

合研究所中部センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抵抗型酸素センサ

(57) 【要約】

【課題】 多孔体の抵抗型酸素センサであって、酸素濃度に変化したときの出力信号の応答時間が短く、かつ、酸素濃度検出部である多孔体が優れた強度を有する酸素センサを提供する。

【解決手段】 酸化物半導体の微粒子で構成される多孔体からなる抵抗型酸素センサであって、酸化物半導体微粒子の平均粒径が200nm以下である抵抗型酸素センサであり、上記酸化物半導体として、酸素空孔の拡散係数が大きい酸化セリウムあるいは酸化セリウムを含む複合酸化物が使用される。

【効果】 本発明の酸素センサは、構造が簡単であり、応答性及び酸素濃度検出部である多孔体の強度に優れている。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 酸素濃度検出部が酸化物半導体微粒子により構成された多孔体からなる抵抗型酸素センサであって、酸化物半導体微粒子の平均粒径が200nm以下であることを特徴とする抵抗型酸素センサ。

〔請求項2〕 酸化物半導体微粒子の平均粒径が10～200nmである、請求項1に記載の抵抗型酸素センサ。

〔請求項3〕 酸化物半導体が、酸化セリウムあるいは酸化セリウムを含む複合酸化物である、請求項1に記載の抵抗型酸素センサ。

〔請求項4〕 酸化セリウムを含む複合体が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズの内の1種以上と酸化セリウムとの複合体である、請求項3に記載の抵抗型酸素センサ。

〔請求項5〕 酸化物半導体微粒子が、抵抗型酸素センサの作動温度よりも高い温度で焼成する工程を経たものである、請求項1から4のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

〔請求項6〕 酸化物半導体微粒子が、作動温度よりも高い温度で焼成することによって、結晶子の直径を増大させた結晶子を含む、請求項5に記載の抵抗型酸素センサ。

〔請求項7〕 酸化物半導体微粒子が、複数の結晶子で構成される、請求項6に記載の抵抗型酸素センサ。

〔請求項8〕 酸化物半導体微粒子の粒径に比して結晶子の直径を小さくすることにより、応答時間を短縮させた請求項7に記載の抵抗型酸素センサ。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕本発明は、自動車排ガスの酸素ガス濃度を測定する酸素センサに関するものであり、更に詳しくは、従来、排ガス規制が強化される中で、酸素センサは更なる高機能化が必要とされている状況を踏まえ、本発明は、従来の抵抗型酸素センサの問題点を解消した新しい技術として開発された、小型で構造が簡単な抵抗型酸素センサであって、酸素濃度変化に対する出力の応答時間を短縮するとともに、酸素濃度検出部の多孔体の強度を上げることを可能とする新しい抵抗型酸素センサに関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術〕これまで、自動車排気ガス中の酸素濃度を測定する酸素センサとしては、主として、固体電解質型のものが用いられてきた（例えば、特開昭55-137334号公報等）。この種のタイプの酸素センサは、基準極と測定極の酸素分圧の差を電圧信号として測定することを基本とするものであり、必ず基準極である空気極が必要とされるため、構造が複雑となり、酸素センサの小型化が困難であるという問題があった。このような問題点を克服するために、空気極を必要としない、いわゆ

る抵抗型酸素センサが開発されている（例えば、特開昭62-174644号公報等）。

〔0003〕この種のタイプの抵抗型酸素センサの測定原理を簡単に説明すると、まず、雰囲気中の酸素濃度が変化したときに、酸素濃度検出部の多孔体における酸化物半導体内の酸素空孔濃度が変化する。酸化物半導体の抵抗率（又は電気伝導度）は、酸素空孔濃度と1対1の対応関係があり、酸素空孔濃度の変化に伴い、酸化物半導体の抵抗が変化する。その抵抗を測定することにより、雰囲気中の酸素濃度を知ることができる。従来までの酸素センサにおいては、酸素濃度検出部の多孔体における酸化物半導体微粒子の大きさは、H. -J. BeieとA. Gnörichの報告（Sensors and Actuators B, 4（1991）393-399）等に示されているように、いずれもμmオーダーであった。

〔0004〕抵抗型酸素センサは、上記の通り、構造が簡単であるが、問題点も多くある。抵抗型酸素センサは、酸素濃度が変化した時の出力信号の応答性に劣るため、現在のところ、酸素センサの主流とはなっていない（例えば、特開平07-63719号公報）。また、自動車は、エンジン作動時や走行中は絶えず振動しており、酸素センサを自動車に搭載するには、酸素センサの酸素濃度検出部の強度が優れていることも重要な要件として抵抗型酸素センサに要求されており、当該技術分野において、優れた抵抗型酸素センサを開発し、その実用化を図るには、これらの問題を確実に克服することが重要課題となっていた。

〔0005〕

〔発明が解決しようとする課題〕このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、酸素濃度が変化したときの出力信号の応答時間が短く、かつ、酸素濃度検出部の強度が優れている新しい抵抗型酸素センサを開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、酸素濃度検出部を構成する酸化物半導体微粒子の平均粒径を特定化することにより、所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、酸素濃度変化に対する出力の応答時間が短く、かつ酸素濃度検出部の多孔体の強度が優れている、抵抗型酸素センサを提供することを目的とするものである。また、本発明は、構造が簡単で小型化が可能であり、自動車排ガスの酸素ガス濃度を測定するのに有用な酸素センサを提供することを目的とするものである。

〔0006〕

〔課題を解決するための手段〕上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

（1）酸素濃度検出部が酸化物半導体微粒子により構成された多孔体からなる抵抗型酸素センサであって、酸化物半導体微粒子の平均粒径が200nm以下であることを特徴とする抵抗型酸素センサ。

(2) 酸化物半導体微粒子の平均粒径が10~200nmである、前記(1)に記載の抵抗型酸素センサ。

(3) 酸化物半導体が、酸化セリウムあるいは酸化セリウムを含む複合酸化物である、前記(1)に記載の抵抗型酸素センサ。

(4) 酸化セリウムを含む複合体が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズの内の1種以上と酸化セリウムとの複合体である、前記(3)に記載の抵抗型酸素センサ。

(5) 酸化物半導体微粒子が、抵抗型酸素センサの作動温度よりも高い温度で焼成する工程を経たものである、前記(1)から(4)のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

(6) 酸化物半導体微粒子が、作動温度よりも高い温度で焼成することによって、結晶子の直径を増大させた結晶子を含む、前記(5)に記載の抵抗型酸素センサ。

(7) 酸化物半導体微粒子が、複数の結晶子で構成される、前記(6)に記載の抵抗型酸素センサ。

(8) 酸化物半導体微粒子の粒径に比して結晶子の直径を小さくすることにより、応答時間を短縮させた前記(7)に記載の抵抗型酸素センサ。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳細に説明する。本発明は、酸素濃度検出部が酸化物半導体微粒子により構成されている多孔体からなる抗型酸素センサであって、酸素濃度が変化したときの出力信号の応答時間が短く、かつ、酸素濃度検出部である多孔体の強度が優れた、自動車用途に有用な抵抗型酸素センサを提供するものである。

【0008】本発明の抵抗型酸素センサは、酸素濃度検出部が酸化物半導体微粒子により構成された多孔体からなる抵抗型酸素センサにおいて、酸化物半導体微粒子の平均粒径を200nm以下、より好ましくは10~200nmまで小さくすることを特徴とするものである。ここで、多孔体とは、緻密体ではなく、多くの気孔を含んだ組織のものを意味する。また、多孔体に含まれる微粒子同士は、ネックにより結合している。更に、微粒子は、図2に示すように、複数の結晶子が含まれる場合がある。

【0009】本発明においては、上記酸化物半導体として、例えば、酸素空孔の拡散係数が大きい酸化セリウムあるいは酸化セリウムを含む複合酸化物が好ましいものとして例示され、更に、上記酸化セリウムを含む複合酸化物として、例えば、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズの内の1種以上と酸化セリウムとの複合体が例示される。しかし、本発明において、酸化物半導体は、これらに限定されるものではなく、これらと同効のものであれば同様に使用することができる。

【0010】上記平均粒径の酸化物半導体微粒子としては、例えば、噴霧熱分解法、スプレードライ法、沈殿法

などの製法により製造されたものが例示されるが、これらに限定されるものではない。そして、その形状として、例えば、球状に近いものが好適なものとして例示される。本発明の抵抗型酸素センサの製法を説明すると、例えば、厚膜の場合、上記平均粒径の酸化物半導体微粒子と、ビヒクル、スキージオイル等の有機溶媒を混合し、ペーストを作製し、このペーストを基板上に印刷する。この場合、基板としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、石英などが使用されるが、特に制限されない。

【0011】印刷方法としては、好適には、スクリーン印刷法が用いられる。次に、これを空気中で400~600℃で加熱して、有機溶媒を除去し、次いで、空気中で1000~1200℃で焼成して多孔体とする。得られる多孔体は、上記平均粒径の酸化物半導体微粒子により構成される。次いで、上記多孔体の両端にPt、Pdなどの貴金属の電極を設け、抵抗型酸素センサを作製する。センサの酸素濃度検出部を構成する多孔体の形態としては、好適には、厚膜、バルク体が例示されるが、これらに制限されない。

【0012】酸素センサの作動温度は、高いときには1000℃に達するとみられるが、その作動温度において酸化物半導体微粒子の粒径が変わらないことが重要である。一般的に、酸化物微粒子は高い温度に置くと、粒径が増大する。また、その温度が高いほど、粒径は大きくなる。本発明は、粒径を10から200nmまで小さくした抵抗型酸素センサであるが、当然のことながら作動させる前の粒径だけでなく、作動温度において長期的に作動させてもその粒径を保持していることが必要となる。センサ作製時に酸化物半導体微粒子を作動温度より高い温度で焼成するという工程を経た場合、焼成時に一度粒成長が生じるため、焼成時の温度よりも低い作動温度では粒成長は生じない。

【0013】結晶子も、微粒子と同様に、作動温度において粒成長することは問題であり、作動温度において結晶子が大きくならないように、作動温度より高い温度で焼成することが必要となる。一般に、酸化チタンは、酸素センサの作動温度では焼結される可能性がある。したがって、焼成温度が作動温度より低い場合、例えば、粒径は200nm以下であっても、センサの作動温度では粒径が200nm以下に保たれないことが予想される。一方、酸化セリウムは、難焼結性であるため、焼結開始温度が高く、酸素センサの作動温度では後記する実施例に示すように粒成長は生じない。

【0014】酸化セリウムと酸化ジルコニウムを含む複合酸化物の場合、後記する実施例で示すように、1200℃で焼成すれば酸化ジルコニウム濃度が0から60mol%では作動温度において粒成長が生じないことが確認されている。そのため、酸化ジルコニウムの濃度は0から60mol%までが望ましい濃度である。酸化セリ

ウムと酸化チタンの複合酸化物の場合、酸化チタンは粒成長しやすいという特徴があるため、酸化チタンの濃度が50mol%を超えると、粒成長する可能性が極めて高い。酸化セリウムと酸化スズを含む複合酸化物の場合も、同様に、酸化スズの濃度は50mol%を超えないほうが望ましい。

〔0015〕

【作用】本発明では、酸素濃度検出部の多孔体における、酸化物半導体微粒子の平均粒径を200nm以下、より好ましくは、現在の微粒子製造プロセスにおいて、10作製できる粒子径の下限である10nmから200nmまで小さくすることにより、酸素空孔の粒子内の移動距離が減ること、あるいは、酸化物半導体の表面積が増えることなどの粒径効果が現れ、これにより、酸素濃度変化に対する出力の応答時間を短縮させることが実現可能となる。また、平均粒径を小さくすることにより、酸化物半導体の単位重量当たりの微粒子の接合部が増え、平均粒径を200nm以下にすることにより、強度に優れた多孔体を得ることが可能となる。

〔0016〕上記の例では、1つの酸化物半導体微粒子が1つの結晶子で構成されている場合、つまり、平均粒径と結晶子の直径が同一の場合を説明したが、結晶子が酸化物半導体微粒子に複数含まれる場合には、粒界が微粒子内に多く存在し、粒界での酸素空孔の拡散係数は、結晶子内と比べて大きく、粒界は表面と同じような環境となると考えてよい。したがって、同じ粒径でも結晶子の直径が小さいほうが、酸素空孔濃度が速く平衡状態に達することができ、結晶子の直径が、微粒子の平均粒径と同一のときより更に応答時間を短縮できる。また、本発明の酸素濃度検出部は、球状の酸化物半導体粒子で構成された多孔体からなるため、粒子同士が接触している部分は小さいので、高温の作動温度においても酸化物半導体微粒子が粒成長せず、非常に細かい微粒子で存在できる。

〔0017〕本発明において、酸化物半導体が酸化セリウムあるいは酸化セリウムを含む複合酸化物である場合には、それらの酸素空孔の拡散係数は $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ であり、他の酸化物半導体のものよりも大きいので、粒子内の酸素空孔濃度が速く均一になり、また、酸化セリウムは、触媒として使われる材料であり、表面反応が活性であるので、粒子と雰囲気との酸素のやりとりが速くなり、応答性が向上するので好ましい。

〔0018〕

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例1

(1) 抵抗型酸素センサの作製

平均粒径が200nmで球状の酸化セリウム微粒子と有機溶媒のビヒクルを混合してペーストを作製し、これを

酸化アルミニウム基板上にスクリーン印刷により印刷した。次に、これを空气中で500℃で加熱し、引き続き、空气中で1200℃で焼成し、長さ18mm、幅5mm、厚さ30μmの厚膜を得た。次に、厚膜の両端3mmに白金ペーストを塗り、これを加熱することにより白金電極を設けた。

〔0019〕(2) センサの応答特性の評価

酸素濃度を変えることのできる測定室に、上記センサ素子を置き、上記白金電極間の電気抵抗を直流二端子法により測定し、センサ特性を評価した。本実施例では、直流二端子で測定したが、本発明のセンサの電気抵抗を測定する方法は、特に限定されるものではない。

〔0020〕1200℃で焼成後の厚膜の組織をSEM観察したところ、酸化物半導体である酸化セリウム微粒子の平均粒径は、焼成前と変化はなく(200nm)、ほぼ球形を維持し、その微粒子は3次元のネットワーク構造を示した。また、厚膜は、気孔の大きさが微粒子と同程度かそれ以上の非常に多孔質な組織であった。

〔0021〕上記センサ素子は、電気抵抗の対数と雰囲気気の酸素濃度の対数とは直線関係が得られ、酸素センサ機能を有することが示された。600℃、650℃において、酸素濃度を1.0atmから0.010atmに急激に変えたときの、上記白金電極間の電気抵抗を測定し、応答時間を評価した。その結果を表1に示す。応答時間 t_{90} は、酸素濃度を切替える前の抵抗値を R_0 、切替えた後の抵抗の値が安定したときの抵抗値を R_1 とし、酸素濃度を切替えた後、抵抗が $0.9 \times (R_1 - R_0)$ 変化するまでにかかる時間として定義した。

〔0022〕表1には、本発明の製品と比較のために、平均粒径1000nmの厚膜を1300℃で焼成して平均粒径が大きい(2000nm)厚膜を作製し、同様の方法でその応答性を調べた結果も合わせて示す。表1から明らかなように、平均粒径を2000nmから200nmに小さくすることにより、応答時間を約1桁小さくできることがわかった。

〔0023〕

〔表1〕

平均粒径 (nm)	応答時間 t_{90} (s)	
	600℃	650℃
2000	327	195
200	47	20

〔0024〕酸化物半導体微粒子の平均粒径が2000nmのときの結晶子の大きさは2000nmであり、また、微粒子の平均粒径が200nmのときの結晶子の直径は200nmであった。このことから、応答時間が短縮されたのは結晶子が小さいためであることがわかった。

【0025】次に、平均粒径が200nmの厚膜に市販のテープを貼り付け、剥離試験を行ったところ、剥離はみられなかった。一方、平均粒径が1000nmの厚膜についても同様の条件及び手順で試料を作製し、同様に剥離試験を行ったところ、厚膜は剥離し、ぼろぼろと崩れた。このことから、平均粒径を200nm以下にすることにより、強度の優れた多孔体を得られることがわかった。上記の実施例では、酸素濃度検出部の多孔体の形状を厚膜としたが、これは好適な一例を示したものであり、本発明において、酸素濃度検出部の多孔体の形状は特に限定されるものではなく、適宜の形状を採用することができる。

【0026】実施例2

実施例1と同じ方法で作製した、酸化セリウムを使った粒径200nmの抵抗型酸素センサの900℃における応答時間を評価した。その結果を表2に示す。実施例1と同様に、粒径が2000nmの酸化セリウムを使ったセンサの応答時間の評価の結果も合わせて示す。900℃においても、粒径を小さく、結晶子を小さくすることにより、応答時間を小さくすることができた。また、実験後、走査電子顕微鏡により、微構造を調べたところ、測定前と同じ組織であり、粒成長などは観察されなかった。

【0027】

【表2】

半導体微粒子の 平均粒径 (nm)	結晶子の直 径 (nm)	応答時間 t_{90} (s)	
		600℃	650℃
100	100	11	10

【0031】実施例4

酸化物半導体微粒子の平均粒径が200nmであり、酸化ジルコニウム濃度が60mol%である、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの複合酸化物を使って、実施例1と同様の方法により酸化セリウムと酸化ジルコニウムの複合酸化物(酸化ジルコニウム濃度:60mol%)を使った酸化物半導体微粒子の平均粒径が200nmの抵抗型酸素センサを作製した。1200℃で焼成後の酸素濃度検出部の走査電子顕微鏡写真を図4に示す。粒径が200nmの微粒子は3次元のネットワーク構造を示し、非常に多孔質であることが確認できた。

【0032】実施例5

(1) 抵抗型酸素センサの作製

0.0010、0.010、1.0mol/lの硝酸セリウム水溶液を700℃で噴霧熱分解することにより、それぞれ酸化物半導体微粒子の平均粒径が100、200、1000nmの酸化セリウム微粉末を得た。得られた酸化セリウム微粉末と、ビヒクルとを混合したペーストを、酸化アルミニウム基板上にスクリーン印刷により印刷した。次に、空气中で500℃で加熱し、引き続き、空气中で1100℃あるいは1200℃で2h、焼成

*

半導体微粒子の 平均粒径 (nm)	結晶子の直 径 (nm)	応答時間 t_{90} (s)
2000	2000	15
200	200	8

【0028】実施例3

酸化セリウムを使った粒径100nmの抵抗型酸素センサを、実施例1とはほぼ同様の方法で作製した。実施例1と条件が異なるのは、噴霧熱分解法で得られた粒径100nmの酸化セリウム微粉末を使用した点と、焼成温度が1100℃である点である。得られた酸素濃度検出部の走査電子顕微鏡写真を図3に示す。図3に示すように、100nmの球状の微粒子は3次元のネットワーク構造を示した。また、気孔の大きさが微粒子と同程度かそれ以上の非常に多孔質な組織であった。また、結晶子の大きさは100nmであり、粒径と結晶子のサイズは同じであった。

【0029】これの600、650℃における応答時間を評価した。その結果を表3に示す。実施例1と比べてさらに応答時間が短縮され、実施例1と比較してわかるように、酸化物半導体微粒子の粒径と結晶子の直径が同一の場合、粒径が小さくなるにつれ応答時間が小さくなることが確認できた。

【0030】

【表3】

半導体微粒子の 平均粒径 (nm)	結晶子の直 径 (nm)	応答時間 t_{90} (s)	
		600℃	650℃
100	100	11	10

30 し、長さ18mm幅5mm厚さ約30μmの厚膜を得た。白金電極を厚膜の両端3mmに、白金ペーストを塗り加熱する方法、又は、スパッタ法により設けた。

【0033】(2) 酸素濃度検出部のキャラクターゼーション

得られた抵抗型酸素センサの酸素濃度検出部のキャラクターゼーションをX線回折(XRD)と走査電子顕微鏡(SEM)により行った。全てのサンプルにおいて、XRDにより、基板との反応物は観察されず、厚膜部分は、蛍石構造のCeO₂、単相であることが確認できた。

40 図5に、酸化物半導体微粒子の平均粒径が100、200、1000nmの粉末を1100℃で焼成した厚膜のSEM観察結果を示す。また、図6に、酸化物半導体微粒子の平均粒径が200、1000nmの粉末を1200℃で焼成した厚膜のSEM観察結果を示す。全てのセンサにおいて、粒成長は生じておらず、酸化物半導体微粒子の形状は、ほぼ球状であり、出発時の酸化物半導体微粒子の平均粒径をほぼ保っていた。ただし、ネックの成長は観察でき、粒子と粒子は十分つながっていることが確認できた。

【0034】(3) 結晶子の直径

結晶子の直径(サイズ)を知るために、噴霧熱分解後の100、200、1000nmの平均粒径の微粉末を1000℃、1100℃又は1200℃において、2h空气中で焼成し、焼成後、粉碎した粉末を透過電子顕微鏡(TEM)により観察した。図7に、酸化セリウム微粒子の平均粒径が200nmの酸化セリウム微粒子を1000、1100及び1200℃の各温度で2h焼成させ、その粉末をTEMで観察した結果を示す。大きく球状に見えるのが、酸化セリウム微粒子であり、細かい粒状のものが結晶子である。

【0035】1000℃から温度を上げるにつれ、結晶子の直径が大きくなっていることが分かった。その他の条件で焼成した粉末についても同様にTEM観察を行い、結晶子の直径を求めた。その結果を表4に示す。ここで、酸化セリウム微粒子の平均粒径を d_p 、結晶子の*

焼成温度 /℃	結晶子の直径, d_c /nm		
	$d_p=100$ nm	$d_p=200$ nm	$d_p=1000$ nm
1000	----	45	----
1100	97	98	98
1200	----	170	240

【0037】(4) センサの応答性評価

酸素濃度を変えることのできる測定室に、上記センサ素子を置き、上記白金電極間の電気抵抗を直流二端子法により測定し、センサ特性を評価した。本実施例では、直流二端子法で測定したが、本発明のセンサの電気抵抗を測定する方法は、特に限定されるものではない。図8に、600℃において酸素濃度を1.0atmから0.010atmに急に变化させたときのセンサの応答性の1例を示す。縦軸は酸素濃度が1.0atmにおける平衡状態での電気伝導度を σ_1 、0.010atmにおける平衡状態での電気伝導度を $\sigma_{0.01}$ としたときのノーマライズさせた出力 $(\sigma - \sigma_1) / (\sigma_{0.01} - \sigma_1)$ である。

【0038】(d_p /nm, d_c /nm) = (100、100)、(200、100)のセンサの応答性は、ほぼ同じであった。一方、(d_p /nm, d_c /nm) = ※

*直径を d_c とする。1100℃で焼成した粉末の結晶子の直径は、約100nmであり、酸化セリウム微粒子の平均粒径の大きさには依存しなかった。1200℃で焼成した粉末は、約170～240nmの結晶子の直径であり、酸化セリウム微粒子の平均粒径が大きく変わってもほぼ同じ結晶子の直径であった。これらの厚膜に対して市販のテープによりはく離試験を行ったところ、粒径が1000nmの厚膜では、結晶子の大きさが100nmと200nmのいずれの大きさでも、はがれやすかった。一方、粒径が200nmあるいは100nmの厚膜では、はがれにくく、粒径が200nm以下では強度に優れた厚膜であることがわかった。

【0036】

【表4】

※(200、200)のセンサの応答時間は、(d_p /nm, d_c /nm) = (100、100)、(200、100)のセンサより長く、応答性が悪かった。

【0039】その他のセンサについても同様の測定を行い、 t_{90} を求めた。ここで、 t_{90} とは酸素濃度を切替えてから、 $(\sigma - \sigma_1) / (\sigma_{0.01} - \sigma_1)$ が0.9になるまでにかかる時間と定義した。測定温度が600℃、650℃の各センサの t_{90} を表5、表6にそれぞれまとめて示した。600℃、650℃において、酸化セリウム微粒子の平均粒径を変えても t_{90} は変わらないが、結晶子の直径が小さいほうが t_{90} は小さくなった。すなわち、 t_{90} は酸化セリウム微粒子の平均粒径を変えても変化しないが、結晶子の直径を小さくすれば応答性を小さくできることがわかった。

【0040】

【表5】

結晶子の直径, d_c /nm	応答時間, t_{90} /s		
	$d_p=100$ nm	$d_p=200$ nm	$d_p=1000$ nm
100	11	14	7
200	----	37	42

【0041】

★ ★【表6】

結晶子の直径, d_c /nm	応答時間, t_{90} /s		
	$d_p=100$ nm	$d_p=200$ nm	$d_p=1000$ nm
100	10	9	6
200	----	20	16

【0042】表7に、酸素センサの酸素濃度依存性を示すパラメータ n をまとめた。ここで、 n は $\sigma \propto P^n$ (O

,)^{-1/4}の関係式中のnであり、P(O₂)は酸素濃度 * [0043]
である。全てのサンプルにおいて、酸素濃度変化に対し [表7]
て応答することを確認した。 *

測定温度, /℃	結晶子の直径, d _p /nm	酸素濃度依存性/パラメータ n ($\sigma \propto P(O_2)^{-1/n}$)		
		d _p =100 nm	d _p =200 nm	d _p =1000 nm
600	100	12	12	38
	200	----	12	21
650	100	16	12	22
	200	----	11	19

[0044]

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、酸化物半導体の微粒子で構成される多孔体からなる抵抗型酸素センサであって、酸化物半導体微粒子の平均粒径が200nm以下であることを特徴とする抵抗型酸素センサに係るものであり、本発明により、1)抵抗型酸素センサの応答時間を短縮することができる、2)酸素濃度検出部である多孔体の強度を高めることができる、3)構造が簡単で小型化が可能である、4)本発明により、これまで抵抗型酸素センサの欠点であった応答性が改善され、実用レベルの酸素センサを提供することができる、という格別の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸素検出部の多孔体を拡大した模式図を示す。

【図2】複数の結晶子が含まれた場合の多孔体の模式図を示す。

【図3】酸化セリウム微粒子の粒径が100nmである多孔体の走査電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

【図4】酸化ジルコニウム濃度60mol%である酸化セリウム微粒子の粒径が200nmである多孔体のSEM写真を示す。

10※【図5】酸化物半導体微粒子の平均粒径が100

(a)、200(b)、1000nm(c)の粉末を1100℃で焼成したSEM写真を示す。

【図6】酸化物半導体微粒子の平均粒径が200

(a)、1000nm(b)の粉末を1200℃で焼成したSEM写真を示す。

【図7】酸化物半導体微粒子の平均粒径が200nmの酸化セリウム微粒子を1000(a)、1100

(b)、1200℃(c)の各温度で2h焼成し、その後、粉碎した後の粉末の透過電子顕微鏡(TEM)写真を示す。

【図8】600℃において、酸素濃度を1.0atmから0.010atmに急に変化させたときのセンサの応答の1例を示す。

【符号の説明】

(図1の符号)

1 酸化物半導体微粒子

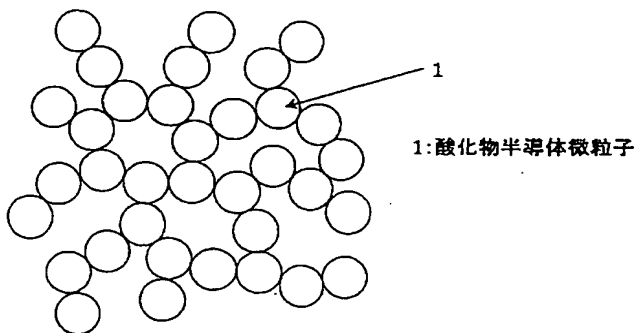
(図2の符号)

1 酸化物半導体微粒子

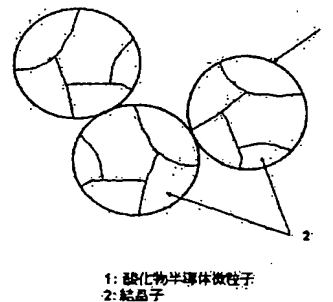
2 結晶子

※30

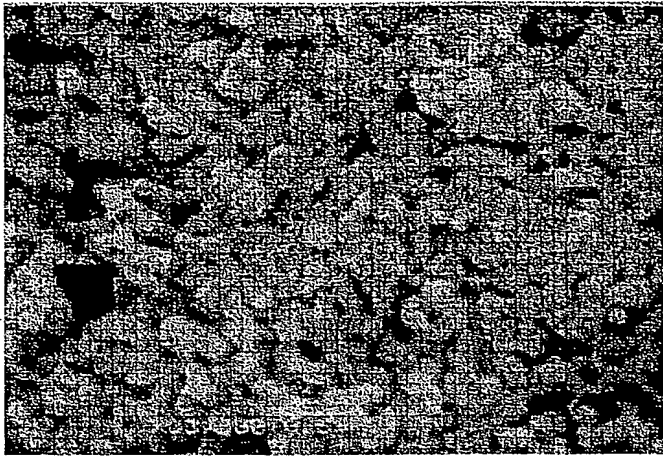
【図1】



【図2】



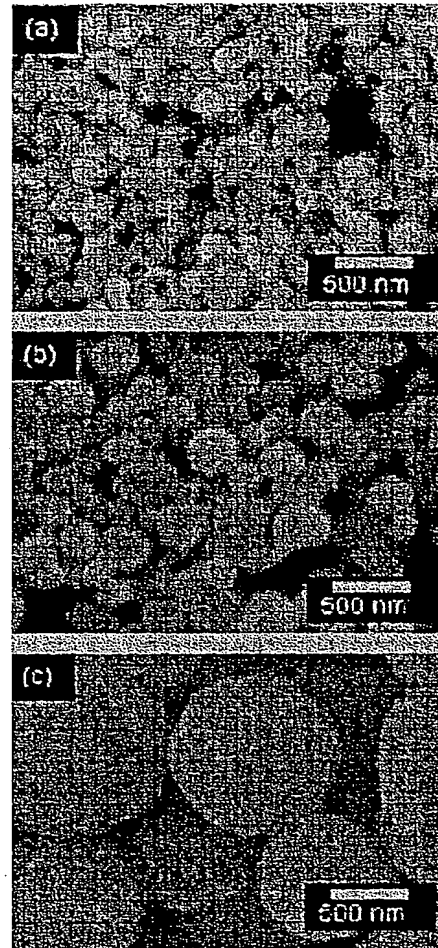
【図3】



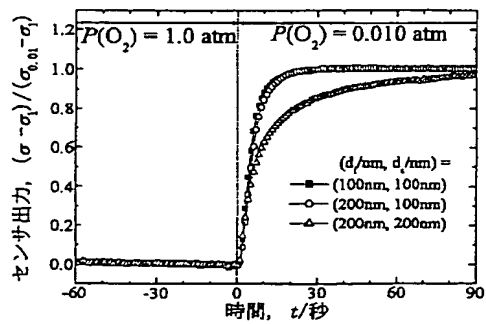
【図4】



【図5】



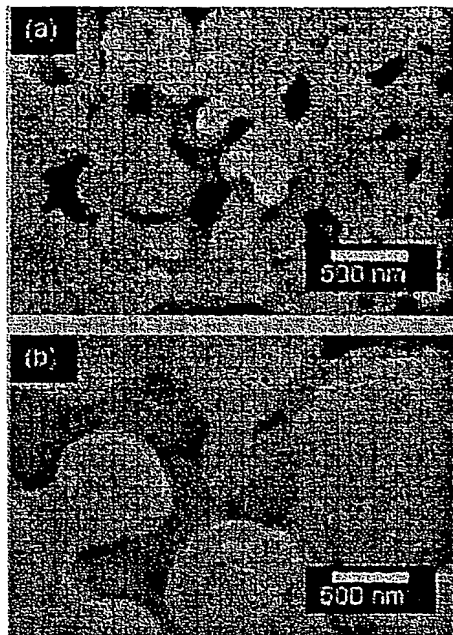
【図8】



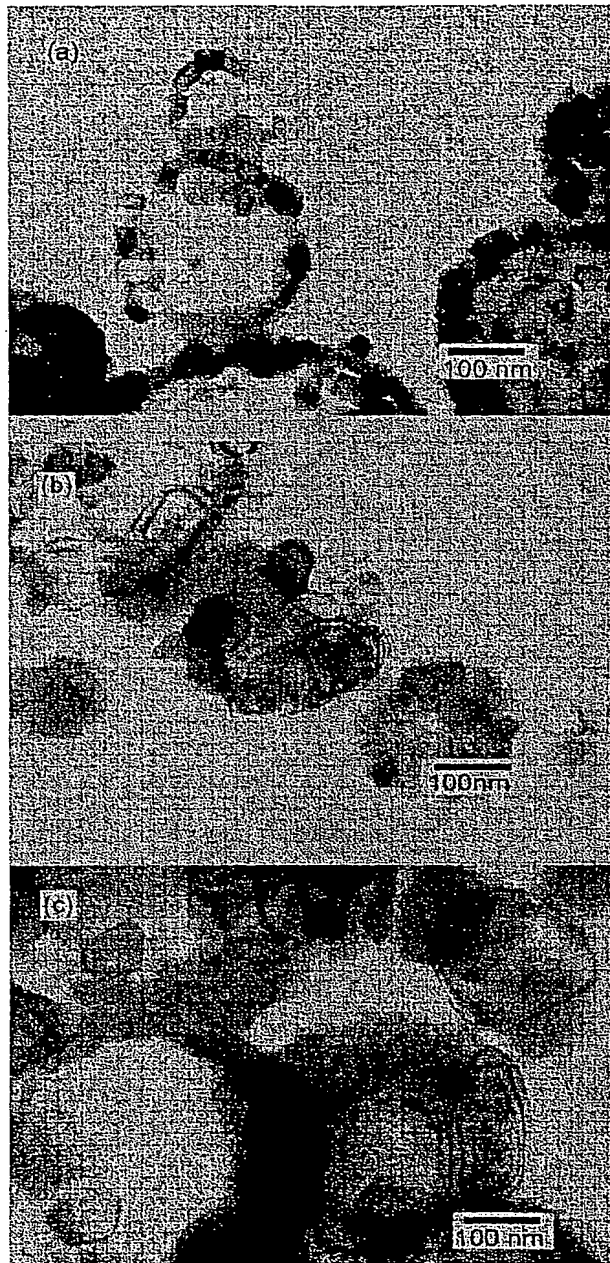
(9)

特開2003-149189

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 村山 宣光
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総
合研究所中部センター内

Fターム(参考) 2G046 AA07 BA01 BA08 BA09 BB02
BC05 DB05 DC14 FB02 FE03
FE18 FE20 FE29 FE31 FE38
FE39 FE44 FE49